

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-047706
 (43)Date of publication of application : 08.03.1986

(51)Int.CI. C08F 8/04
 B01J 31/12
 // C07C 5/03

(21)Application number : 59-167901
 (22)Date of filing : 13.08.1984

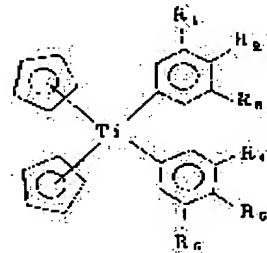
(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD
 (72)Inventor : MASUBUCHI TETSUO
 KISHIMOTO YASUSHI

(54) HYDROGENATION OF LIVING POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a hydrogenated polymer having excellent weather resistance, heat resistance and oxidation resistance, by polymerizing a conjugated eiene, etc., using an organic Li compound as a catalyst, and hydrogenating the obtained living polymer using titanocene diaryl compound and an organic Li compound as the catalyst.

CONSTITUTION: A conjugated diene is polymerized or copolymerized with a monomer copolymerizable with conjugated diene, using an organic lithium compound as the polymerization catalyst to obtain a living polymer. The polymer is made to contact with H in the presence of a catalyst composed of (A) one or more titanocene diaryl compounds of formula (R₁WR₆ are H or 1W4C alkyl hydrocarbon group; at least one of R₁WR₃ and R₄WR₆ is H) and (B) one or more alkyl lithium compounds of formula R-Li (R is 1W6C alkyl) to effect the selective hydrogenation of the unsaturated double bond of the conjugated diene unit in the living polymer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-47706

⑬ Int.Cl.

C 08 F 8/04
B 01 J 31/12
// C 07 C 5/03

識別記号

厅内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)3月8日

7167-4J

7158-4G

8217-4H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 リビングポリマーの水添法

⑯ 特願 昭59-167901

⑰ 出願 昭59(1984)8月13日

⑱ 発明者 増渕 徹夫 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
⑲ 発明者 岸本 泰志 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
⑳ 出願人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
㉑ 代理人 弁理士 豊田 善雄

明細書

1. 発明の名称

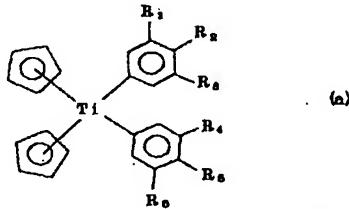
リビングポリマーの水添法

2. 特許請求の範囲

1. 不活性有機溶媒中にてオレフィン性不飽和基含有リビングポリマーを水添する方法において、

(a) 有機リチウムを重合触媒として共役ジエンを重合、または共役ジエンと共重合可能なモノマーを共重合して得られるリビングポリマーを、

以下記(b)で示されるチタノセンジアリール化合物の少なくとも一種



(但し、R1～R6は水素あるいは炭素数1～4のアルキル炭化水素基を示し、R1～R6および

R4～R6のうち1つ以上は水素である。)

および、

(b) 一般式 $R-Li$ (但し、Rは炭素原子数が1～6個のアルキル基を示す。) で示されるアルキルリチウム化合物の少なくとも一種とからなる触媒の存在下に水素と接触させて、該リビングポリマー中の共役ジエン単位の不飽和二重結合を選択的に水添することを特徴とするリビングポリマーの水添方法。

3. 発明の詳細な説明

[従来の技術]

共役ジエンを重合または共重合して得られるポリマーは、不飽和二重結合が加硫等に有利に利用される反面、かかる二重結合は耐候性、耐熱性、耐酸化性等の安定性に劣る欠点を有している。これらの欠点は、ポリマーを水添することにより著しく改善される。しかし、ポリマーを水添する場合には反応系の粘度やポリマーの立体障害等の影響を受けて水添しにくく、多量の触媒を要し高温、高圧での水添反応が必要となる。さらに水添終了

後、触媒を物理的に除去することが極めて難しく、実質上完全に分離することができない、の欠点がある。従つて経済的に有利にポリマーを水添するためには、脱灰の不要な程度の使用量、温・和な条件下で、オレフィン性不飽和二重結合を選択的に水添することができる高活性水添触媒の開発が強く望まれているのが現状である。

[本発明の解決しようとする問題点]

本発明は少ない使用量、温・和な条件下で、共役ジエンを重合または共重合して得られるポリマーのオレフィン性不飽和二重結合を選択的に水添することのできる高活性水添触媒を発見し、耐候性、耐熱性、耐酸化性等の安定性に優れたポリマーの水添物を得る方法を見出すことを、その解決すべき問題点としているものである。

[問題点を解決するための手段及び作用]

本発明は、チタノセンジアリール化合物とアルキルリチウムからなる水添触媒が、アルキルリチウムを重合触媒として得られたオレフィン性不飽和基含有リビングポリマーの水添に用いられると、

$R_4 \sim R_6$ のうち 1 つ以上は水素である。) および、

(ii) 一般式 $R-Li$ (但し、R は炭素原子数が 1 ~ 6 個のアルキル基を示す。) で示されるアルキルリチウム化合物の少なくとも一種とからなる水添触媒の存在下に水素と接触させ、該リビングポリマー中の共役ジエン単位の不飽和二重結合を選択的に水添することを特徴とするリビングポリマーの接触水添方法に関する。

本発明に係る一般式(ii)で示した如きチタノセンジアリール化合物は室温、空气中で安定に取扱え、単離も容易である事はすでに知られている(例えば、L. Summers ら、J. Am. Chem. Soc., 第 77 卷、3604 頁(1955 年)、M. D. Rausch ら、J. Organometal Chem., 第 10 卷、127 頁(1967 年)等)。

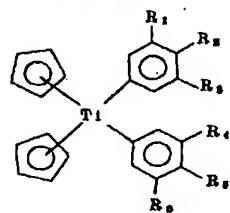
また、本発明者らは、かかるチタノセンジアリール化合物が、単独で高い水添活性を有する事を見出し、すでに特許出願した(特願昭59-76614)。

極めて高い水添活性を示し温・和な条件下、脱灰の不要な程度の使用量にて、該リビングポリマー中の不飽和二重結合を選択的に水添し得るという驚くべき事実に基きなされたものである。

即ち、本発明は、不活性有機溶媒中にリビングポリマーを水添する方法において、

(i) 有機リチウムを重合触媒として共役ジエンを重合、または共役ジエンと共役ジエンと共重合可能なモノマーを共重合して得られるリビングポリマーを、

(ii) 下記(ii)で示されるチタノセンジアリール化合物の少なくとも一種

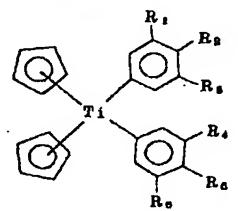


(a)

(但し、 $R_1 \sim R_6$ は水素あるいは炭素数 1 ~ 4 のアルキル炭化水素基を示し、 $R_1 \sim R_6$ および

本発明者らは、この先頭オレフィン水添触媒系にて効率的かつ経済的にオレフィン性不飽和基含有リビングポリマーを水添する方法につき観察した結果、チタノセンジアリール化合物とアルキルリチウム化合物とからなる水添触媒が、条件を選択するとチタノセンジアリール化合物単独で用いるよりもさらに高い水添活性を示すことを見出し、本発明を完成するに至つたものである。

本発明に係るオレフィン性不飽和二重結合水添触媒成分(ii)は一般式(ii)



(a)

で示される。但し、 $R_1 \sim R_6$ は水素あるいは炭素数 1 ~ 4 のアルキル炭化水素基を示し、 $R_1 \sim R_6$ および $R_3 \sim R_6$ のうち 1 つ以上は水素である。アルキル炭素基の炭素数が 5 以上のもの、および

$R_1 \sim R_4$ または $R_1 \sim R_6$ がすべてアルキル基のものでは立体障害から収率良く合成することが難しく、室温での貯蔵安定性も劣るので好ましくない。また、アルキル炭化水素基がチタンに対しオルトの位置にある化合物は合成が困難である。保る水添触媒の具体的な例としては、ジフェニルビス(4-シクロヘンタジエニル)チタニウム、ジ-m-トリルビス(4-シクロヘンタジエニル)チタニウム、ジ-p-トリルビス(4-シクロヘンタジエニル)チタニウム、ジ-m、p-キシリルビス(4-シクロヘンタジエニル)チタニウム、ビス(4-エチルフェニル)ビス(4-シクロヘンタジエニル)チタニウム、ビス(4-ブチルフェニル)ビス(4-シクロヘンタジエニル)チタニウム等が挙げられる。アルキル炭素基の炭素数が大きい化合物ほど貯蔵安定性が低下し、一方種類の有機溶媒に対する溶解性は良好となるので、安定性と溶解性のバランスからジ-p-トリルビス(4-シクロヘンタジエニル)チタニウムが最も好ましい。

テルリチウム、ローブロビルリチウム、イソプロビルリチウム、ローブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、イソブチルリチウム、ローベンチルリチウム、ローヘキシルリチウム等が挙げられる。これらは2種以上を相互に混合して使用してもさしつかえないし、2種以上相互の錯体であつてもよい。最も高い水添活性を示し、リビングポリマー中のオレフィン性不飽和二重結合を選択的に水添するためにはカーブチルリチウムが最も好ましい。

本発明は有機リチウムで重合され、かつポリマー中に不飽和二重結合を有する炭化水素リビングポリマーの全てに適用することができるが、好ましい実施態様は共役ジエンを重合または共重合して得られる共役ジエンリビングポリマーである。かかる共役ジエンリビングポリマーとしては、共役ジエンホモポリマーおよび共役ジエン相互あるいは共役ジエンの少なくとも1種と共に共役ジエンとリビング共重合可能なオレフィンモノマーの少なくとも1種とを共重合して得られるリビングコポ

一方、触媒成分④としては、触媒成分③のチタノセンジアリール化合物を選元する能力のある有機金属化合物、例えば有機リチウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機亜鉛化合物、有機マグネシウム化合物等を単独あるいは相互に組み合わせて用いることによつてリビングポリマーを水添することができる。しかし、高い活性を発現し、リビングポリマー中のオレフィン性不飽和二重結合を選択的に水添するためには、有機リチウム化合物の使用が必須である。即ち、チタノセンジアリール化合物にアルキルリチウム化合物を組み合わせて用いることによつて本発明の目的は好適に達成され、驚くべきことに、少量の触媒添加でしかも温和な条件にて、リビングポリマー中のオレフィン性不飽和二重結合をほぼ定量的に、しかも優先的に水添することが可能である。

かかる触媒成分④としては、一般式B-L1（但し、Rは炭素原子数1～6個のアルキル基を示す。）で示されるアルキルリチウム化合物が好ましく用いられ、具体的な例としてはメチルリチウム、エ

リマー等が包含される。

かかる共役ジエンリビングポリマーの製造に用いられる重合触媒としては、分子中に少なくとも1個のリチウム原子を結合した炭化水素が用いられ、例えば、ローブロビルリチウム、イソプロビルリチウム、ローブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、terti-ブチルリチウム、ローベンチルリチウム、ベンジルリチウム等の如きモノリチウム、あるいは1,4-ジリチオ-ローブタン、1,5-ジリチオベンタン、1,2-ジリチオジフェニルエタン、1,4-ジリチオ-1,1,4,4-テトラフェニルブタン、1,3-または1,4-ビス(1-リチオ-1,3-ジメチルベンチル)ベンゼン、1,3-または1,4-ビス(1-リチオ-3-メチルベンチル)ベンゼン等のジリチウムが好適に用いられ、重合触媒がこれら有機リチウムによつて得られたリチウムオリゴマーや α,ω -ジリチウムオリゴマーであつても良い。特に一般的なものとしては、ローブチルリチウム、sec-ブチルリチウム等が挙げられる。これらの有機リチウムは1種または

2種以上混合して使用しても良いし、重合時1回のみならず、2回以上分割して重合途中で添加しても良い。有機リチウムの使用量は所望するポリマーの分子量に応じて適宜選択して用いられるが、一般的には全使用モノマー量に対して0.005ないし5モル%である。

本発明の水添に供する共役ジエンリビングポリマーの製造に用いられる共役ジエンとしては、一般的には4～約12個の炭素原子を有する共役ジエンが挙げられ、具体的な例としては、1,3-ブタジエン、イソブレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ベンタジエン、2-メチル-1,3-ベンタジエン、1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン等が挙げられる。工業的に有利に展開でき、物性の優れたエラストマーを得る上からは、1,3-ブタジエン、イソブレンが特に好ましく、ブタジエンリビングポリマー、イソブレンリビングポリマー、ブタジエン/イソブレンリビングコポリマーの如きエラストマーが本発明

の実施に特に好ましい。

一方、本発明の方法は共役ジエンの少なくとも1種と共役ジエンと共重合可能なモノマーの少なくとも1種とを共重合して得られるリビングコポリマーの水添に特に好適に用いられる。かかるリビングコポリマーの製造に用いられる好適な共役ジエンとしては、前記共役ジエンが挙げられ、一方のモノマーとしては、共役ジエンとリビング共重合可能な全てのモノマーが挙げられるが、特にビニル置換芳香族炭化水素が好ましい。すなわち、共役ジエン単位の不飽和二重結合のみを選択的に水添する本発明の効果を十分發揮し、工業的に有用で価値の高いエラストマーや熱可塑性エラストマーを得るためにには、共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素とのリビングコポリマーが特に重要である。かかるリビングコポリマーの製造に用いられるビニル置換芳香族炭化水素の具体例としては、ステレン、*t*-ブチルステレン、*o*-メチルステレン、*p*-メチルステレン、*p*-メチルステレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルエチ

レン、ビニルナフタレン、N,N-ジメチル-*p*-アミノエチルスチレン、N,N-ジエチル-*p*-アミノエチルスチレン等が挙げられ、特にステレンが好ましい。具体的なリビングコポリマーの例としては、ブタジエン/ステレンリビングコポリマー、イソブレン/ステレンリビングコポリマー等が工業的価値の高い水添コポリマーを与えるので最も好適である。

かかるリビングコポリマーにおいては、ビニル置換芳香族炭化水素含有量5重量%ないし95重量%が好ましく、この範囲外では熱可塑性エラストマーとしての特徴が得られにくくなる。

本発明の方法に係るリビングコポリマーにおいては、モノマーはポリマー鎖全体に統計的に分布しているランダムコポリマー、漸減ブロックコポリマー、完全ブロックコポリマー、グラフトコポリマーが含まれる。工業的に有用な熱可塑性エラストマーを得るためにには、共役ジエンポリマー-ブロックを少なくとも1個、かつビニル置換芳香族炭化水素ポリマー-ブロックを少なくとも1個有す

るリビングブロックコポリマーが特に重要である。

本発明の水添反応の好ましい実施態様は、リビングポリマーを不活性有機溶媒に溶解した溶液において行なわれ、より好ましくは不活性溶媒中にて共役ジエン等を重合して得られたリビングポリマー溶液をそのまま水添反応に用いて連続的に行なわれる。「不活性有機溶媒」とは溶媒が重合や水添反応のいかなる関与体とも反応しないものを意味する。好適な溶媒は、例えば*o*-ベンタン、*p*-ヘキサン、*p*-ヘプタン、*p*-オクタンの如き脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロヘプタンの如き脂環族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランの如きエーテル類の単独もしくは混合物である。また、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンの如き芳香族炭化水素も、選択された水添反応条件下で芳香族性二重結合が水添されない時に限つて使用することができる。本発明の水添反応は、溶媒に対するリビングポリマー濃度1～50重量%、好ましくは3～25重量%で行なわれ、水添反応に供するリビ

ングポリマーが溶媒中の水分や不純物によって全て失活せず、リチウムを保持していることが必要である。

本発明の水添反応は、一般的にはリビングポリマー溶液を水素または不活性雰囲気下所定の温度に保持し、攪拌下または不攪拌下にて水添触媒を添加し、次いで水素ガスを導入して所定圧に加圧することによって実施される。

不活性雰囲気とは、例えばヘリウム、ネオン、アルゴン等の水添反応のいかなる関与体とも反応しない雰囲気下を意味する。空気や酸素は水添触媒を酸化したり、分解したりして触媒の失活を招くので好ましくない。

一方、触媒はあらかじめ触媒成分(I)と触媒成分(II)とを混合したものを用いるのが高活性を有するので好ましい。触媒成分(I)と触媒成分(II)とをいずれか一方を先に別々にリビングポリマー中に加えても水添反応を行なえるが、高活性を得るために予め混合したもの用いるのが好ましい。

触媒成分(I)は、前記不活性雰囲気下で取扱うこ

とが必要である。触媒成分(II)については空気中においても安定であるが、不活性雰囲気下で取扱うことが好ましい。

また、各々の触媒成分はそのまま使用してもよいが、前記不活性有機溶媒の溶液として使用する方が扱い易く好適である。溶媒として用いる場合に使用する不活性有機溶媒は、水添反応のいかなる関与体とも反応しない前記各種溶媒を使用することができる。好ましくは水添反応に用いる溶媒と同一の溶媒である。

触媒成分をあらかじめ混合する場合や水添反応器に触媒成分を添加する場合は、水素雰囲気下で行なうのが最も好適である。触媒成分(I)と触媒成分(II)とをあらかじめ混合して使用する場合は、-30°C～-100°Cの温度、好ましくは-10°C～50°Cの温度にて水添反応直前に調製するのが好ましいが、水素雰囲気下または不活性雰囲気下に貯蔵すれば、室温でも約1週間以内は実質的な水添活性は変らずに用いることができる。

触媒成分をあらかじめ添加する場合、高い水添

活性及び水添選択性を発現するための各触媒成分の混合比率は、触媒成分(I)のリチウムモル数と、触媒成分(II)のチタニウムモル数との比率（以下Li/Tiモル比）で約2.0以下の範囲である。Li/Tiモル比=0においても定量的な水添反応を行なう事はできるが、より高温高圧の条件を要し、またLi/Tiモル比2.0以上では実質的な活性向上に関与しない高価な触媒成分(II)を過剰に用いることにより不経済であるばかりではなく、不必要的副反応を招き易くなり好ましくない。Li/Tiモル比=0.5～1.0の範囲は水添活性を著しく向上するのに最も好適である。

また、本発明に係るリビングポリマーの水添反応においては、リビングポリマー中にも還元性のリチウムが存在するため、水添反応時触媒成分(I)のリチウム量とリビングポリマー中のリチウム量を加えた全リチウム量と、触媒成分(II)のチタニウムとの比率が水添活性に影響を与える。高い水添活性と共役ジエン単位の不飽和二重結合に対する高い水添選択性を実現するためには、水添反応系

内の全リチウムモル数と触媒成分(II)のチタニウムのモル数との比率（以下全Li/Tiモル比）で約0.5～2.5の範囲である。さらに全Li/Tiモル比=1～1.5の範囲は水添活性を著しく向上するのに最も好適である。

リビングポリマー中のリチウム量はリビングポリマーの分子量、重合触媒に用いる有機リチウムの官能度、さらにはリビングの失活率等によつて異なり、上記全Li/Tiモル比を実現するためには、リビングポリマーの一部を水やアルコール、ヘロダゲン化合物等であらかじめ失活させたり、リビングポリマー中に触媒成分(II)の有機リチウムをあらかじめ加えたりして全リチウム濃度を調整することにより実施される。

一方、水添触媒の添加量はリビングポリマー100g当たり0.005～2.0ミリモルの範囲が好適である。この添加量範囲であればリビングポリマーの共役ジエン単位の不飽和二重結合を優先的に水添することが可能であり、芳香核二重結合の水添は実質的に起こらないので、極めて高い水添

選択性が実現される。20ミリモル以上の添加においてもリビングポリマーの水添は可能であり、その使用を制限するものではないが、20ミリモル以上添加しても水添の効果は実質的に変りなく、むしろ逆に必要以上の触媒使用は不経済であるばかりでなく、水添反応後触媒の脱灰や除去が必要となりプロセスが複雑になる等の不利を招く。また、0.005ミリモル以下では触媒が不純物等で失活したりし易く定量的水添が進行しにくくなる。より好ましい水添触媒添加量はリビングポリマー100g当たり0.05~5ミリモルの範囲である。

本発明の水添反応は元素状水素を用いて行なわれ、より好ましくはガス状でリビングポリマー溶液中に導入される。水添反応は攪拌下行なわれるのがより好ましく、導入された水素を十分迅速にポリマーと接触させることができる。水添反応は一般的に0℃~150℃の温度範囲で実施される。0℃以下では触媒の活性が低下し、かつ水添速度も遅くなり多量の触媒を要するので経済的でなく、また、水添ポリマーが不溶化して析出し易い。一

方、150℃以上では触媒の失活を招いたり、ポリマーの分解やグル化を併発し易くなり、かつ芳香核部分の水添も起り易くなつて水添選択性が低下するので好ましくない。さらに好ましくは、20~120℃の範囲である。

水添反応に使用される水素の圧力は特に制限するものではないが、1~100kg/cm²が好適である。1kg/cm²以下では水添速度が遅くなつて実質的に頭打ちとなるので水添率を上げるのが難しくなり、100kg/cm²以上では昇圧と同時に水添反応がほぼ完了し実質的に意味がなく、不要な副反応やグル化を招くので好ましくない。より好ましい水添水素圧力は2~30kg/cm²であるが、触媒添加量等水添条件との相関で最適水素圧力は選択され、実質的には水添触媒量が少量になるに従つて水素圧力は高圧側を選択して実施するのが好ましい。

本発明の水添反応時間は通常数秒ないし50時間である。他の水添反応条件の選択によつて水添反応時間は上記範囲内で適宜選択して実施される。

本発明の水添反応はバッチ式、連続式等のいかなる方法で実施してもよい。水添反応の進行は水素吸収量を追跡することによつて把握することができる。

本発明の方法によつて、ポリマーの共役ジエン単位の不飽和二重結合が50%以上、好ましくは90%以上水添された水添ポリマーを得ることができる。また、より好ましくは共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素とのコポリマーを水添した場合、共役ジエン単位の不飽和二重結合の水添率が50%以上、好ましくは90%以上、かつ芳香核部分の水添率が10%以下の選択的に水添された水添コポリマーを得ることができる。共役ジエン単位の水添率が50%未満であると耐候性、耐酸化性、耐熱性の改良効果が十分でない。また、共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素とのコポリマーの場合には、芳香核部分が水添されても顕著な物性改良効果は認められず、特にプロックコポリマーの場合は本来の優れた加工性、成形性が悪くなる。さらに芳香核部分の水添には多量の水

素が消費され、高温、高压、長時間の水添反応が必要となり経済的に実施しにくくなる。本発明に係るポリマー水添触媒は極めて選択性に優れ、実質的に芳香核部分は水添されないので工業上極めて有利である。

本発明の方法により水添反応を行なつたポリマー溶液からは必要に応じて触媒残渣を除去し、水添されたポリマーを溶液から容易に単離することができる。例えば、水添後の反応液にアセトンまたはアルコール等の水添ポリマーに対する低溶解となる極性溶媒を加えてポリマーを沈殿せしめ回収する方法、反応液を攪拌下熱湯中に投入後、溶媒と共に蒸留回収する方法、または直接反応液を加熱して溶媒を留去する方法等で行なうことができる。本発明の水添方法は使用する水添触媒量が少量である特徴を有する。従つて、水添触媒がそのままポリマー中に残存しても得られる水添ポリマーの物性に著しい影響を及ぼさず、かつ水添ポリマーの単離過程において触媒の大部分が分解、除去されポリマーより除かれるので、触媒を脱灰

したり除去したりするための特別な操作は必要とせず、極めて簡単なプロセスで実施することができる。

〔発明の効果〕

以上のように本発明によつて、共役ジエンポリマーを高活性な触媒によつて温和な条件で水添すること、特に共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素とのコポリマーの共役ジエン単位の不飽和二重結合を極めて選択的に水添することが可能となつた。さらに本発明の方法においては、リビングポリマーを原料とするので、重合に統いて同一反応器で連続的に水添が可能のこと、添加する触媒成分が1種類でよく、かつ少量の添加で極めて高い活性を示すこと、従つて水添後触媒の脱灰を要しないこと等経済的かつ簡単なプロセスにて効率的に実施することが可能となり工業上極めて有用である。

また、本発明の方法によつて得られる水添ポリマーは、耐候性、耐酸化性の優れたエラストマー、熱可塑性エラストマーもしくは熱可塑性樹脂とし

て使用され、また紫外線吸収剤、オイル、フライヤー等の加剤を加えたり、他のエラストマーや樹脂とブレンドして使用され、工業上極めて有用である。

〔実施例〕

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例に用いた各水添触媒および各リビングポリマーの合成例を以下の参考例に示した。

参考例1

攪拌機、滴下漏斗および温流冷却器を備えた1三つロフラスコに無水エーテル200mlを加えた。装置を乾燥ヘリウムで置換し、リチウムワイヤー小片17.4g(2.5モル)をフラスコ中に切り落し、エーテル300ml、プロモベンゼン157g(1モル)の溶液を室温で少量滴下した後、温流下で徐々にプロモベンゼンのエーテル溶液を全量加えた。

反応終了後反応溶液をヘリウム雰囲気下にて沪過し、無色透明なフェニルリチウム溶液を得た。

乾燥ヘリウムで置換した攪拌機、滴下漏斗を備えた2三つロフラスコに、ジクロロビス(シクロペンタジエニル)チタニウム99.6g(0.4モル)および無水エーテル500mlを加えた。先に合成したフェニルリチウムのエーテル溶液を室温攪拌下にて約2時間で滴下した。反応混合物を空気中で沪別し、不溶部をジクロロメタンで洗浄後、沪液および洗浄液を合わせ減圧下にて溶媒を除去した。残留物を少量のジクロロメタンに溶解した後、石油エーテルを加えて再結晶を行なつた。得られた結晶を沪別し、沪液は再び濃縮させ上記操作を繰り返しジフェニルビス(カシクロペンタジエニル)チタニウムを得た。収量は120g(収率90%)であつた。得られた結晶は橙黄色針状であり、トルエン、シクロヘキサンに対する溶解性は良好であり、融点147℃、元素分析値:O, 79.5; H, 6.1; Ti, 14.4であつた。

参考例2

プロモベンゼンの代りにp-ブロモトルエンを用いた以外は参考例1と同様に合成し、ジ-p-

トリルビス(カシクロペンタジエニル)チタニウムを得た(収率87%)。このものは黄色結晶状であり、トルエン、シクロヘキサンに対する溶解性は良好であり、融点145℃、元素分析値:O, 80.0; H, 6.7; Ti, 13.3であつた。

参考例3

プロモベンゼンの代りに4-ブロモ-0-キシリレンを用いた以外は参考例1と同様に合成し、ジ-p,p-キシリルビス(カシクロペンタジエニル)チタニウムを得た(収率83%)。このものは黄色結晶状であり、トルエン、シクロヘキサンに対する溶解性は良好であり融点155℃、元素分析値:O, 80.6; H, 7.2; Ti, 12.2であつた。

参考例4

プロモベンゼンの代りにp-ブロモエチルベンゼンを用いた以外は参考例1と同様に合成し、ビス(4-エチルフェニル)ビス(カシクロペンタジエニル)チタニウムを得た(収率80%)。このものは黄色結晶であり、トルエン、シクロヘ

キサンに対する溶解性は良好であり、融点154℃、元素分析値：C, 80.4；H, 7.3；T_g, 123であつた。

参考例 5

2 g のオートクレーブ中にシクロヘキサン500 g、1,3-ブタジエンモノマー100 g、n-ブチルリチウム0.05 g を加え、攪拌下60℃にて3時間重合しリビングポリブタジエンを合成した。得られたリビングポリブタジエンはポリマー100 g 当り0.67ミリモルのリビングリチウムを有し、一部単離して分析したところ、1,2-ビニル結合を13%含有し、GPOで測定した数平均分子量は約15万のリビングポリブタジエンであつた。

参考例 6

1,3-ブタジエンの代りにイソブレンを用いた以外は参考例1と同様に重合し、リビングポリマー100 g 当り0.66ミリモルのリビングリチウムを有し、1,2-ビニル結合10%、数平均分子量約15万のリビングポリイソブレンを得た。

参考例 7

6万であるステレン-ブタジエン-ステレン型リビングブロックコポリマーを得た。このポリマー中のリビングリチウムは1.65ミリモル/ポリマー100 g であつた。

参考例 9

参考例5において、さらにテトラヒドロフランをn-ブチルリチウムに対して35倍モル加えた以外は全く同様に重合し、結合ステレン含量30%、ブロックステレン含量25%、ブタジエン単位の1,2-ビニル結合含量38%の数平均分子量が約6万であるステレン-ブタジエン-ステレン型リビングブロックポリマーを合成した。このポリマー中のリビングリチウム含量は1.65ミリモル/ポリマー100 g であつた。

参考例 10

オートクレーブ中にシクロヘキサン400 g、1,3-ブタジエンモノマー13 g、n-ブチルリチウム0.15 g およびテトラヒドロフランをモル比でn-BuLi/THF=40の割合で加え、70℃で45分重合し、次いでステレンモノマー20

シクロヘキサン400 g、1,3-ブタジエンモノマー70 g、ステレンモノマー30 g、n-ブチルリチウム0.03 g およびテトラヒドロフラン0.9 g を同時にオートクレーブに加え、40℃で2時間重合した。

得られたポリマーはブタジエン/ステレンの完全ランダムリビングコポリマーで、ポリマー100 g 当り0.48ミリモルのリビングリチウムを有し、ブタジエン単位の1,2-ビニル結合含有率50%、数平均分子量20万を有するものであつた。

参考例 8

オートクレーブ中にシクロヘキサン400 g、ステレンモノマー15 g とn-ブチルリチウム0.11 g を加え、60℃で3時間重合し、次いで1,3-ブタジエンモノマーを70 g 加えて60℃で3時間重合した。最後にステレンモノマー15 g を添加し、60℃で3時間重合し、結合ステレン含量30%、ブロックステレン含量29.5%、ブタジエン単位の1,2-ビニル結合含有量13%（全重合体換算9%）の数平均分子量が約

g を加えて30分、次いで1,3-ブタジエンモノマー47 g を加えて75分、そして最後にステレンモノマー20 g を加えて30分重合し、ブタジエン-ステレン-ブタジエン-ステレン型リビングブロックポリマーを合成した。

このものは結合ステレン含量40%、ブロックステレン含量33%、ブタジエン単位の1,2-ビニル結合含有量35%（全重合体換算30%）、数平均分子量約6万で、リビングポリマー100 g 当り1.65ミリモルのリビングリチウムを有するものであつた。

実施例 1～4

参考例8で得られたりビングポリマー溶液を精製乾燥したシクロヘキサンにて希釈し、リビングポリマー濃度10重量%に調製して水添反応に供した。

十分に乾燥した容量2 l の攪拌器付オートクレーブ中に、上記リビングポリマー溶液1000 g を仕込み、減圧脱気後水素置換し、攪拌下60℃に保持した。

次いで触媒成分(B)として参考例1～4で得られた化合物を各々0.8ミリモル含むシクロヘキサン液100mlと、触媒成分(B)としてローブチルリチウム(本庄ケミカル(株)製)0.16ミリモル含むシクロヘキサン溶液20mlとを0℃、2.0kg/cm²の水素雰囲気にて約15分間混合した触媒溶液全量をオートクレープ中へ仕込み、8.0kg/cm²の乾燥したガス状水素を供給し、攪拌下1時間水添反応を行つた。反応液を常温常圧に戻してオートクレープより取出し、多量のメタノール中にあけボリマーを沈殿させ、沪別乾燥し、白色の水添ボリマーを得た。得られた水添重合体の水添率を赤外スペクトルより求め(水添率の求め方の詳細は特願昭58-6718に記載)表Iに示した。

実施例5～9

参考例5、6、7、9、10のリビングボリマーを用い、触媒成分(B)として参考例2で得られた化合物を用いた以外は実施例1と全く同様にして水添反応を行なつた。結果を表Iに示した。

実施例10～16

触媒成分(B)と(B)とを予め混合する時のローブチルリチウム量を、表IIに示したロ-BuLi/Tiモル比となる量とし、また、水添反応時に表IIに示した全Li/Tiモル比となるよう、反応器内にあらかじめリビングリチウムの一部を失活させる量のメタノールを加えた、あるいはローブチルリチウムを加えた以外は、参考例2と全く同様にして水添反応を行なつた。結果を表IIに示した。

実施例17～25

参考例8で得られたりビングボリマー、参考例2で得られた水添触媒成分(B)、およびローブチルリチウムを用い、表IIIに示した各条件にて、実施例10～16と同様な方法で水添反応を行なつた。結果を表IIIに示した。

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
リビングボリマー量 (参考例番号)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
水添触媒成分(B)量 (参考例番号)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
あらかじめ混合した ローブチルリチウムモル比	4	4	2	2	1	1	0														
全Li/Tiモル比	5	8	3	6	2	8	4														
失活ジエン単位の 水添率(%)	98	96	98	97	96	97	94														
ステレン単位の 水添率(%)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1														
水添ボリマーの 柔軟性																					
柔軟な熱可塑性エラストマー 状																					
柔軟な熱可塑性エラストマー 状																					

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
リビングボリマー量 (参考例番号)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
水添触媒成分(B)量 (参考例番号)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
あらかじめ混合した ローブチルリチウムモル比	4	4	2	2	1	1	0														
全Li/Tiモル比	5	8	3	6	2	8	4														
失活ジエン単位の 水添率(%)	98	96	98	97	96	97	94														
ステレン単位の 水添率(%)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1														
水添ボリマーの 柔軟性																					
柔軟な熱可塑性エラストマー 状																					
柔軟な熱可塑性エラストマー 状																					

手 続 極 正 書

昭和59年11月9日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

特願昭59-167901号

2. 発明の名称

リビングポリマーの水添法

3. 極正をする者

事件との関係・特許出願人

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(003) 旭化成工業株式会社

代表取締役社長 宮崎 郎

4. 代理人

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

三信ビル 204号室 電話 501-2138

豊田内外特許事務所

(5941)弁理士 豊田 喜雄



5. 極正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

表四

	実施例25	実施例24	実施例23	実施例22	実施例21	実施例20	実施例19	実施例18	実施例17
水添樹脂成分質量 (ミリモル/ポリマー-100g)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
あらかじめ混合した ローブチルチタム/Tiモル比	2	2	2	4	1	2	2	2	4
全Li/Ti モル比	4	4	4	6	2	4	4	6	8
水添速度(℃)	60	60	90	60	60	60	60	60	60
水添壓力(kg/cm ²)	30	10	10	10	30	10	30	10	10
水添時間(分)	30	60	60	60	60	60	30	60	60
ブタジエン単位の水添率 (%)	97	98	96	98	96	99	99	97	97
ステレン単位の水添率 (%)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

6. 極正の内容

- (1) 明細書第7頁10行目の「ジ-ロ、D-キシリル」を「ジ-3,4-キシリル」と訂正する。
- (2) 同書第23頁12~13行目の「添加する触媒成分が1種類でよく、」を削除する。
- (3) 同書第26頁9行目の「n,p-キシリル」を「3,4-キシリル」と訂正する。
- (4) 同書第29頁19行目の「40」を「1/40」と訂正する。

以 上